

PROPYLENE BASED POLYMER COMPOSITION

Patent number: JP1104637
Publication date: 1989-04-21
Inventor: MOTOYAMA MORIHISA; MURAKAMI TSUTANORI;
UMEMURA SUGURU
Applicant: SHOWA DENKO KK
Classification:
- international: C08K7/22; C08L23/10
- european:
Application number: JP19870261626 19871019
Priority number(s): JP19870261626 19871019

Report a data error here

Abstract of JP1104637

PURPOSE:To obtain the titled lightweight composition, containing silica.alumina hollow bodies in a specific proportion, having a modified propylene based polymer in a specific proportion based on the above-mentioned hollow bodies with excellent scuff resistance and improved mechanical characteristics and useful as automotive parts. **CONSTITUTION:**The aimed composition which is a composition consisting of (A) a crystalline propylene based polymer having 0.01-100g/10min melt flow index, (B) silica.alumina hollow bodies having 5-400µm average particle diameter and 0.70-1.00g/cm³ density and (C) a modified propylene based polymer obtained by treating (i) 100pts.wt. propylene based polymer with (ii) 0.01-10pts. wt. organic compound having at least one unsaturated bond and carboxylic acid group or anhydride group thereof in the molecule and (iii) 0.01-10pts.wt. organic peroxide. The composition ratio of the component (B) based on the total composition accounts for 3-50wt.% and the amount of the component (iii) based on 100pts.wt. component (B) is 7-75pts.wt.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

平1-104637

⑤Int.Cl.⁴ C 08 L 23/10 識別記号 LCG 7224-4J ④公開 平成1年(1989)4月21日
 C 08 K 7/22 KFT 6845-4J
 //(C 08 L 23/10 23:26) 審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑬発明の名称 プロピレン系重合体組成物

⑭特 願 昭62-261626

⑮出 願 昭62(1987)10月19日

⑯発 明 者 元 山 盛 壽 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内

⑯発 明 者 村 上 傳 典 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内

⑯発 明 者 梅 村 英 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内

⑰出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門2丁目10番12号

⑱代 理 人 弁理士 菊地 精一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

プロピレン系重合体組成物

2. 特許請求の範囲

(A) メルトフローインデックスが0.01~100 g/10分である結晶性プロピレン系重合体、

(B) 平均粒径が5~400 μ mであり、かつ密度が0.70~1.00 g/cm³であるシリカ・アルミナ中空体ならびに

(C)(1) プロピレン系重合体100重量部に

(2) 分子中に少なくとも一個の不飽和結合を有し、かつカルボン酸基またはその無水物基を含有する有機化合物0.01~10重量部および

(3) 有機過酸化物0.01~10重量部を処理させることによって得られる変性プロピレン系重合体

からなる組成物であり、全組成物中に占めるシリカ・アルミナ中空体の組成割合は3~50重量部であり、かつ100重量部のシリカ・アルミナ中

空体に対する変性プロピレン系重合体の組成割合は7~75重量部であるプロピレン系重合体組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はプロピレン系重合体組成物に関する。さらに詳しくは、軽量であり、耐傷付性も良好であり、かつ機械的特性がすぐれ、しかも成形品の外観およびヒケ防止についても良好なプロピレン系重合体組成物に関する。

〔従来の技術〕

プロピレン系重合体は周知のごとく、成形性がすぐれているのみならず、機械的特性、耐熱性、耐溶剤性、耐油性および耐薬品性のごとき特性が良好であるため、広く工業的に製造され、自動車、電機器具、電子機具などの部品および日用品として多方面にわたって利用されている。しかし、機械的特性(殊に、曲げ弾性率、引張強度)はかならずしも満足すべきものではなく、耐熱性についても充分でなく、しかも成形品の耐傷付性につい

てもよくない。このためにガラスビーズ、タルク、炭酸カルシウムなどの無機充填剤を配合し、種々の形状に成形され、多方向にわたって利用されている。

しかしながら、前記機械的特性、耐熱性および耐傷付性を向上するためにこれらの無機充填剤を比較的に多量に配合すると、密度(比重)が大きくなるという欠点があり、結果としてコストアップになっているのが現状である。

これらの問題について、一例として自動車のインストルメントパネルについて説明する。なお、インストルメントパネルは、通常ウレタンパット装着タイプとパッドレスタイプがあるが、ここではパッドレスタイプについて説明する。

パッドレスタイプのインストルメントパネルの材料としては従来アクリロニトリル-ブタジエンスチレン三元共重合樹脂(ABS樹脂)が用いられている。近年、自動車のコストダウン志向のもとで、無機充填剤含有ポリプロピレン樹脂が使用されるようになってきている。

いるばかりでなく、成形品の耐傷付性が良好であり、また成形品のヒケがなく、かつ軽量であり、成形品にした場合の外観も良好であるポリプロピレン系重合体組成物を得ることである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明にしたがえば、これらの問題点は、

(A) メルトフローインデックス〔JIS K7210にしたがい、条件が14で測定、以下「MFR」と云う〕が0.01~100g/分であるポリプロピレン系重合体、

(B) 平均粒径が5~400 μ mであり、かつ密度が0.70~1.00g/cm³であるシリカ・アルミナ中空体

ならびに

(C)(1) ポリプロピレン系重合体100重量部に

(2) 「分子中に少なくとも一個の不飽和結合を有し、かつカルボン酸基またはその無水物基を含有する有機化合物」(以下「カルボン酸系化合物」と云う)0.01~10重量部

無機充填剤含有ポリプロピレン系樹脂に使われている無機充填剤として、一般にはタルク、炭酸カルシウム、ガラス繊維などが用いられている。タルクを使用した場合、耐傷付性がよくないばかりでなく、ウェルドの強度が低下するという問題がある。また、炭酸カルシウムを使った場合では、剛性(曲げ弾性率)が改良しないのみならず、耐傷付性にも解決することができないという問題がある。さらに、ガラス繊維を用いた場合、耐衝撃性および外観がよくないばかりでなく、コストの点について問題がある。しかも、これらの無機充填剤を配合した組成物は、密度が高く、前記インストルメントパネルとして用いる場合、一般には1.04~1.20g/cm³であり、結果的に製品の重量が重くなるという問題がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

以上のことから、本発明は、これらの無機充填剤を配合した無機充填剤充填ポリプロピレン樹脂が解決することができなかった問題点、すなわち機械的特性(とりわけ、曲げ弾性率)がすぐれて

および

(3) 有機過酸化物0.01~10重量部を処理させることによって得られる変性ポリプロピレン系重合体(以下「変性ポリプロピレン系重合体」と云う)

からなる組成物であり、全組成物中に占めるシリカ・アルミナ中空体の組成割合は3~50重量%であり、かつ100重量部のシリカ・アルミナ中空体に対する変性ポリプロピレン系重合体の組成割合は7~75重量部であるポリプロピレン系重合体組成物、

によって解決することができる。以下、本発明を具体的に説明する。

(A) 結晶性ポリプロピレン系重合体

本発明において使用される結晶性ポリプロピレン系重合体はポリプロピレンを主成分とする重合体であり、ポリプロピレン単独重合体ならびにポリプロピレンとエチレンおよび/または他の α -オレフィンとのランダムおよびブロック共重合体が好きで用いられる。ランダムおよびブロック共重合体中のエチレンお

よび α -オレフィンの共重合割合は合計量として多くとも20重量%である。また、他の α -オレフィンとしては、炭素数が4~12個の α -オレフィンが望ましく、とりわけ4~8個の α -オレフィンが好適である。好適な α -オレフィンとしては、ブテン-1、ヘプテン-1、4-メチルペンテン-1およびヘキセン-1があげられる。

該プロピレン系重合体のMFRは0.01~100g/10分であり、0.01~80g/10分のものが好ましく、特に0.1~70g/10分のものが好適である。MFRが0.01g/10分未満のプロピレン系重合体を用いると、混練性がよくない。一方、100g/10分を越えたプロピレン系重合体を使用すると、組成物の耐衝撃性がよくない。

(B) シリカ・アルミナ中空体

また、本発明において使われるシリカ・アルミナ中空体の平均粒径は5~400 μ mであり、5~300 μ mが望ましく、とりわけ5~200 μ mが好適である。平均粒径が5 μ m未満のシリカ・アルミナ中空体は製造することが難しく、かりに得られ

造は真球近い。また、中空体の肉厚は破損性および重量の点から粒径に対して一般には1/12ないし1/8である。

該シリカ・アルミナ中空体はその表面が無処理のものでもよく、アクリルシラン、アミノシラン、グリシジルシランなどを使って表面処理したものでもよい。また、鉄、銅、アルミニウム、亜鉛などの金属などを用いて表面処理したものも使用することができる。この表面処理を施すことによってシリカ・アルミナ中空体の分散性が向上する。

(C) 変性プロピレン系重合体

本発明の変性プロピレン系重合体は後記のプロピレン系重合体にカルボン酸系化合物および有機過酸化合物を処理させることによって得られるものである。

(1) プロピレン系重合体

該プロピレン系重合体としては、プロピレン単独重合体、エチレンとプロピレンとのブロック共重合体ならびにプロピレンと炭素数が多くとも12個の他の α -オレフィンとのブロック共重合

体としても後記の密度を有する中空体を得ることが困難である。一方、400 μ mを超えるものは、得られる製品の外観が悪く、衝撃強度の低下が大きい。

また、このシリカ・アルミナ中空体は0.70~1.00g/cm³であり、0.70~0.95g/cm³が好ましく、特に0.70~0.90g/cm³が好適である。密度が0.70g/cm³未満では、混練時の破損率が大きい。一方、1.00g/cm³を超える場合には、製品の重量の軽減効果が低い。

本発明のシリカ・アルミナ中空体中のシリカの割合は50~75重量%であり、55~75重量%が望ましく、とりわけ55~70重量%が好適である。該シリカ・アルミナ中空体は不純分としてその他の金属の酸化物を含有する。該金属の酸化物としては酸化鉄(たとえば、四三酸化鉄)があげられる。該不純分の割合は通常多くとも4重量%である。

このシリカ・アルミナ中空体は中空球状のセラミックスパールであり、外観形状および中空構

造(α -オレフィンの共重合割合は多くとも20重量%)があげられる。このプロピレン系重合体のMFRは成形性、得られる組成物の機械的特性などの点から、通常0.01~100g/10分であり、0.01~50g/10分が好ましく、特に0.02~50g/10分のものが好適である。

(2) カルボン酸系化合物

本発明の変性プロピレン系重合体を製造するために使用されるカルボン酸系化合物は α,β -不飽和カルボン酸およびその無水物である。該不飽和カルボン酸系化合物の炭素数は通常多くとも30個であり、とりわけ25個以下のものが望ましい。該不飽和カルボン酸系化合物は一塩基性不飽和カルボン酸および二塩基性不飽和カルボン酸ならびにその無水物に大別される。一塩基性不飽和カルボン酸の代表例としては、アクリル酸およびメタクリル酸があげられる。また、二塩基性不飽和カルボン酸の代表例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸および3,6-エンドメチレン-1,2,3,6-テトラヒドロ-シス-フ

タル酸があげられる。また、無水物は該二塩基性不飽和カルボン酸の無水物であり、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水シトラコン酸および3,6-エンドメチレン-1,2,3,6-テトラヒドロシス-フタル酸の無水物があげられる。

(3) 有機過酸化物

さらに、有機過酸化物は一般にラジカル重合における開始剤および重合体の架橋剤として使われているものであり、1分間の半減期が100℃以上のものが好ましく、とりわけ130℃以上のものが好適である。上記の温度が100℃以下のものでは、その取り扱いが難しいばかりでなく、使用した効果もあまり認められないから望ましくない。

(4) 混合割合

本発明の変性プロピレン系重合体を製造するにあたり、100重量部のプロピレン系重合体に対するヒドロキシル系化合物の混合割合は0.01～10重量部であり、0.05～10重量部が好ましく、特に0.1～7.0重量部が好適である。100

合物および有機過酸化物を以上の混合割合で処理(加熱)させることによって製造することができる。このさい、プロピレン系重合体、カルボン酸系化合物および有機過酸化物を混合させながら処理してもよいが、あらかじめこれらをドライブレンドで混合するか、または比較的低温(ヒドロキシル系化合物が反応しない温度)で混練し、得られる混合物を後記のごとく加熱させることによって得られる。

処理を高い温度で実施すると、プロピレン系重合体が劣化することがある。しかし、使用されるプロピレン系重合体とカルボン酸系化合物とがグラフト重合するために用いられる有機過酸化物が分解する温度で実施しなければならない。以上のことから、使われる有機過酸化物の種類によって異なるが、この処理は一般には180～300℃(好ましくは、200～280℃)において実施される。

(4) 組成割合

本発明の組成物において、全組成物中に占める

重量部のプロピレン系重合体に対するカルボン酸系化合物の混合割合が0.01重量部^{未満}では、剛性の改良効果が不十分である。一方、10重量部を超えて使用したとしても、使用量に応じた剛性の改良効果が認められず、むしろプロピレン系重合体が有する本来の特性がそこなわれるために好ましくない。

また、100重量部のプロピレン系重合体に対する有機過酸化物の混合割合は0.01～10重量部であり、0.05～7.0重量部が望ましく、とりわけ0.1～5.0重量部が好適である。100重量部のプロピレン系重合体に対する有機過酸化物の混合割合が0.01重量部未満では、密着性の改善効果が低いばかりでなく、混合物の密着強度の耐久性も低下する。一方、10重量部を超えると、該重合体が有する未来のすぐれた機械的特性が低下するため、いずれの場合でも望ましくない。

(5) 変性プロピレン系重合体の製造方法

本発明の変性プロピレン系重合体を製造するには、以上のプロピレン系重合体、カルボン酸系化

シリカ・アルミナ中空体の組成割合は3～50重量部であり、5～45重量部が望ましく、とりわけ7～40重量部が好適である。全組成物中に占めるシリカ・アルミナ中空体の組成割合が3重量部未満では、得られる組成物の剛性がよくない。一方、50重量部を超えるならば、耐衝撃性の低下が著しい。

また、100重量部のシリカ・アルミナ中空体に対する前記変性プロピレン系重合体の組成割合は7～75重量部であり、10～70重量部が好ましく、特に10～60重量部が好適である。100重量部のシリカ・アルミナ中空体に対する変性プロピレン系重合体の組成割合が7重量部未満では、剛性の改良効果が少ない。一方、75重量部を超えて配合したとしても、添加量に応じて剛性の改良効果がない。

さらに、全組成物中に占めるプロピレン系重合体の組成割合は40重量部以上が望ましく、とりわけ50重量部以上が好適である。全組成物中に占めるプロピレン系重合体の組成割合が40重量

も未満では、得られる組成物の機械的強度（とりわけ、衝撃強度）がよくない。

(四) 組成物の製造および成形方法など

本発明の組成物を製造するには、前記の高分子物質または高分子物質と充填剤を均一に配合すればよい。このさい、必要に応じて、オレフィン系重合体に一般に使われている酸素、光または熱に対する安定剤、燐化剤、加工性改良剤、滑剤、帯電防止剤および顔料のごとき添加剤を添加してもよいことはもちろんのことである。

該組成物を得るには、タンブラー、リボンブレンダーおよびヘンセルミキサーのごとき混合機を使ってドライブレンドしてもよく、またパッチ式混練り機（たとえば、パンパリーミキサー）または連続式混練り機（たとえば、押出機）を用いて混練りすることができるが、前記したごとく連続式混合機を使用して連続的に混練りすることもできる。また、これらの方法を併用する（たとえば、ドライブレンドした後、連続的に混練りする）ことによってさらに均一に混合することもできる。

なお、実施例および比較例において、曲げ弾性率はASTM D790にしたがって測定した。また、密度はJIS K6758にしたがって測定した。さらに、鉛筆硬度はJIS K5401にしたがって測定した。

なお、実施例および比較例において使った結晶性プロピレン系重合体、シリカ・アルミナ中空体および変性プロピレン系重合体の物性、製造方法などを下記に示す。

〔A〕 結晶性プロピレン系重合体〕

結晶性プロピレン系重合体として、MFRが10g/10分であり、かつエチレンの共重合割合が15重量%であるエチレン-プロピレンブロック共重合体〔以下「PP(A)」と云う〕、MFRが13g/10分であるプロピレン単独重合体〔以下「PP(B)」と云う〕およびMFRが10g/10分であり、かつエチレンの共重合割合が2.0重量%であるエチレン-プロピレンランダム共重合体〔以下「PP(C)」と云う〕を使った。

〔B〕 シリカ・アルミナ中空体〕

また、シリカ・アルミナ中空体として、平均粒

このようにして得られる組成物は通常ペレット状に成形され、それぞれの熱可塑性樹脂の分野において一般に行なわれている射出成形法、押出成形法などの成形法によって所望の成形物に製造される。

前記の組成物を製造するさいに熔融混練する場合でも、成形する場合でも、使われる重合体の融点よりも高い温度であるが、熱分解しない温度である。これらのことから、一般には180~280℃（好適には、200~260℃）で実施される。

〔作用〕

本発明のプロピレン系重合体組成物において、前記変性プロピレン系重合体が組成物中に均一分散したシリカ・アルミナ中空体と主成分である結晶性プロピレン系重合体との界面の相溶性を向上する作用として働く結果、組成物の機械的強度を向上させると考えられる。

〔実施例および比較例〕

以下、実施例によって本発明をさらにくわしく説明する。

径が57μmであり、密度が0.75g/cm³であり、かつシリカの含有量が61重量%である球状の中空体〔以下「中空体(1)」と云う〕、平均粒径が90μmであり、密度が0.72g/cm³であり、かつシリカの含有量が59重量%である球状の中空体〔以下「中空体(2)」と云う〕および平均粒径が57μmであり、密度が0.75g/cm³であり、かつシリカの含有量が61重量%であり、しかもアミノシランによって表面を処理された球状の中空体〔以下「中空体(3)」と云う〕を用いた。

〔C〕 変性プロピレン系重合体〕

さらに、変性プロピレン系重合体として、MFRが0.6g/10分のプロピレン単独重合体100重量部に0.60重量部の無水マレイン酸および0.4重量部のベンゾイルパーオキサイドをあらかじめヘンセルミキサーを用いて5分間ドライブレンドを行なった。得られた混合物を押出機（径40mm、シリンダー温度180~230℃）を使用して混練しながらペレットを製造したもの（以下「変性PP」と云う）を使用した。

〔D〕 無機充填剤〕

また、前記シリカ・アルミナ中空体と比較するために平均粒径が $10\mu\text{m}$ であり、アスペクト比が4.0であるタルク、平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ である軽質炭酸カルシウム（以下「 CaCO_3 」と云う）、平均粒径が $30\mu\text{m}$ であるガラスビース（以下「gb」と云う）および繊維径が $13\mu\text{m}$ であり、かつ平均の長さが 3mm であるガラスファイバー（以下「GF」と云う）を使った。

実施例 1～10、比較例 1～8

第1表に配合量が示されている結晶性プロピレン系重合体（以下「PP」と云う）、シリカ・アルミナ中空体（以下「中空体」と云う）、変性プロピレン系重合体（以下「変性PP」と云う）および無機充填剤をヘンシェルミキサーを使って5分間ドライブレンドを行なった。得られた混合物をベント式押出機（径 40mm ）を用いて樹脂温度が 210°C の条件で混練しながらペレット（組成物）を製造した。このようにして得られたペレットのMFRおよび密度を測定した。得られた結果

を第2表に示す。

各ペレットを5オンスの射出成形機を使用し、樹脂温度が 230°C の条件で射出成形し、試片を製造した。得られた各試片の曲げ弾性率および鉛筆硬度の測定を行なった。得られた結果を第2表に示す。

第 1 表 (その1)

実施例 番 号	P P		中 空 体		無 機 充 填 剤		変性 P P の 配合量 (重量部)
	種 類	配 合 量 (重量部)	種 類	配 合 量 (重量部)	種 類	配 合 量 (重量部)	
1	PP(A)	80	中空体(1)	10	—	0	5
2	／	70	／	20	—	0	10
3	／	60	／	30	—	0	／
4	／	55	／	35	—	0	／
5	／	75	／	20	—	0	5
6	／	65	／	／	—	0	12
7	PP(B)	70	／	／	—	0	10
8	PP(C)	／	／	／	—	0	／
9	PP(A)	／	中空体(2)	／	—	0	／
10	／	／	中空体(3)	／	—	0	／

第 1 表 (その2)

比較例 番 号	P P		中 空 体		無 機 充 填 剤		変性 P P の 配合量 (重量部)
	種 類	配 合 量 (重量部)	種 類	配 合 量 (重量部)	種 類	配 合 量 (重量部)	
1	P P (A)	70	—	0	タルク	20	10
2	P P (C)	/	—	0	CaCO ₃	/	/
3	P P (B)	/	—	0	gb	/	/
4	P P (A)	/	—	0	GF	/	/
5	/	30	中空体 (I)	60	—	0	/
6	/	87	/	3	—	0	/
7	/	100	—	0	—	0	0
8	/	70	中空体 (I)	30	—	0	0

第 2 表 (その1)

実施例 番 号	MFR (g/10分)	密 度 (g/cm ³)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	鉛 筆 硬 度
1	13.8	0.946	18,500	H
2	10.1	0.980	21,400	H
3	7.4	1.022	24,100	2H
4	6.1	1.051	25,800	2H
5	11.3	0.978	20,900	H
6	9.6	0.981	22,100	H
7	8.4	0.983	24,600	2H
8	6.1	0.979	19,700	H
9	9.5	0.974	20,200	H
10	8.9	0.984	22,800	H

第 2 表 (その2)

比較例 番 号	MFR (g/10分)	密 度 (g/cm ³)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	鉛 筆 硬 度
1	12.8	1.04	22,800	3B
2	8.3	1.04	13,100	3B
3	10.4	1.03	16,700	2H
4	9.6	1.03	30,600	2H
5	5.5	1.15	31,300	2H
6	14.1	0.91	12,900	4B
7	15.0	0.90	12,300	5B
8	9.5	1.00	20,200	H

なお、比較例4では、成形物の外觀がよくない
(表面にウエルドが可成り発生)。

以上の実施例および比較例の結果から、本発明
のプロピレン系重合体組成物は軽量であり、剛性
も高く、しかも耐傷付性についてもすぐれている

のみならず、その他の種々の物理的特性および機械的特性についても良好であることは明らかである。

〔 発明の効果 〕

本発明のプロピレン系重合体組成物は下記のごとき効果を発揮する。

- (1) 軽量である。
- (2) 成形物の表面の耐傷付性がすぐれている。
- (3) 成形性についても良好である。
- (4) 成形物の外観がすぐれている（ウエルド、ヒケの発生がない）。

本発明のプロピレン系重合体組成物は以上のごとき効果を発揮するために多方面にわたって利用することができる。その代表例として、インストルメントパネルのごとき自動車部品、各種OA機器のハウジングのごとき電気機器や電子機器のハウジング類があげられる。